

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-3174

(P2003-3174A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 1 0 G 2/00

C 1 0 G 2/00

4 G 0 6 9

B 0 1 J 23/656

B 0 1 J 23/64

1 0 4 M 4 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-183341 (P2001-183341)

(22) 出願日 平成13年6月18日 (2001.6.18)

(71) 出願人 591062685

石油公団

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(71) 出願人 000105567

コスモ石油株式会社

東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72) 発明者 岩本 治

埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油

株式会社研究開発センター内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィッシャートロブシュ法による炭化水素類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 連鎖成長確率が高く、オレフィン選択性に優れ、高触媒活性で、安定して円滑に反応を行うことができ、なおかつC₅⁺の生産性が高く、液状炭化水素類を効率的に製造できる、合成ガスからの炭化水素類の製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウム酸化物およびマンガンの平均荷電数がMn²⁺を超えるマンガン酸化物からなる担体に、ナトリウム化合物を触媒基準で0.1～10質量%担持し、さらに、ルテニウムを触媒基準で1～30質量%担持した、比表面積60～350m²/g、嵩密度0.8～1.8g/mlを示す触媒を、予め還元処理を施した後、液状炭化水素類中に濃度1～50質量%にて分散せしめ、該触媒に水素および一酸化炭素を主成分とする混合ガスを、圧力1～10MPa、反応温度170～300℃で接触させる炭化水素類の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム酸化物およびマンガンの平均荷電数が Mn^{2+} を超えるマンガン酸化物からなる担体に、ナトリウム化合物を触媒基準で0.1～10質量%担持し、さらに、ルテニウムを触媒基準で1～30質量%担持した、比表面積60～350 m^2/g 、嵩密度0.8～1.8 g/ml を示す触媒を、予め還元処理を施した後、液状炭化水素類中に濃度1～50質量%にて分散せしめ、該触媒に水素および一酸化炭素を主成分とする混合ガスを、圧力1～10MPa、反応温度170～300℃で接触させる炭化水素類の製造方法。

【請求項2】 担体におけるアルミニウム酸化物とマンガン酸化物の割合が、アルミニウム酸化物100質量部に対してマンガン酸化物5～160質量部である請求項1に記載の炭化水素類の製造方法。

【請求項3】 担体の一つの成分のアルミニウム酸化物が、中性アルミナやアルカリ性アルミナである請求項1または2に記載の炭化水素類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガス（以下「合成ガス」という）から炭化水素類を製造する方法に関する。さらに詳しくは、合成ガスを、液状炭化水素類中に分散せしめた、アルミニウム酸化物およびマンガン酸化物からなる担体にナトリウムおよびルテニウムを担持させた触媒に接触させ、炭化水素類、とりわけ灯油留分に容易に変換できるワックス分と共にオレフィン分に富む炭化水素類を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】合成ガスから炭化水素類を合成する方法として、フィッシャー・トロプシュ反応（Fischer-Tropsch 反応）、メタノール合成反応などが良く知られている。そして、フィッシャー・トロプシュ反応は鉄、コバルト、ルテニウム等の鉄系触媒で、メタノール合成反応は銅系触媒で、 C_2 含酸素（エタノール、アセトアルデヒド）合成はロジウム系触媒で進行することが知られており、また、これらの炭化水素類の合成に用いる触媒の触媒能は、一酸化炭素の解離吸着(dissociative adsorption)能と強く関連することが知られている（例えば「均一触媒と不均一触媒」、干鯛、市川共著、丸替、昭和58年刊）。

【0003】ところで、近年、大気環境保全の観点から、低硫黄分の軽油が望まれており、今後その傾向はますます強くなるものと考えられる。また、原油資源は有限であるとの観点から、それに代わるエネルギー源の開発が望まれており、今後ますます強く望まれるようになるものと考えられる。これらの要望に応える技術として、エネルギー換算で原油に匹敵する可採埋蔵量があるといわれる天然ガス（主成分メタン）から灯油等の液

2

体燃料を合成する技術である所謂GTL (gas to liquid) がある。天然ガスは、硫黄分を含まないか、含んでも脱硫が容易な硫化水素(H_2S)やメルカプタン(CH_3SH)等であるため、得られる灯油等の液体燃料には、その中に殆ど硫黄分が無く、またセタン価の高い高性能ディーゼル燃料に利用できるなどの利点があるため、このGTLは近年ますます注目されるようになってきている。

【0004】上記GTLの一環として、合成ガスからフィッシャー・トロプシュ反応（以下「FT反応」という）によって炭化水素類を製造する方法（以下「FT法」という）が盛んに研究されている。このFT法によって炭化水素類を製造するに当たり、灯油留分の収率を高めるためには、 $C_{10} \sim C_{16}$ 相当の炭化水素を効率的に合成することが肝要である。一般に、FT反応における炭化水素類生成物の炭素数分布はシュルツ・フローリー(Shultz-Flory)則に従うとされており、シュルツ・フローリー則では、連鎖成長確率 α 値は、反応温度の上昇と共に大きく減少する傾向にある、つまり反応温度が上昇すると生成炭化水素類の炭素数が大きく低下する傾向にあるとしている。古くは、如何にシュルツ・フローリー則を外し、如何に特定の炭素数の炭化水素類を選択的に合成するかを課題として、盛んに触媒開発等の技術開発が行われたようであるが、未だこの課題を十分解決し得た技術は提案されていない。最近では、寧ろ、シュルツ・フローリー則を外すことにはこだわらずに、ワックス分等の水素化分解により容易に灯油留分とすることのできる留分の収率を高め、該ワックス分等を水素化分解することにより、その結果として灯油留分の得率を高めようという考え方が一般的になっている。しかしながら、現状の連鎖成長確率は0.85前後であり、これを如何に高めていくかが最近の技術的課題の一つとなっている。とはいえ、あまり連鎖成長確率を高めていくと、生成炭化水素類はワックス分が殆どとなるため、今度はプロセス運転上の問題が生じ、また触媒の一般的性能からしても、連鎖成長確率は0.95前後が事実上の上限と考えられている。

【0005】そこで、灯油留分の得率をなお一層高めるためには、ワックス分を生成させ、その水素化分解による灯油留分の得率の向上に加えて、低級オレフィンも生成させ、その二量化、三量化等により灯油留分を生成させることも視野に入れる必要がある。この灯油留分の得率のなお一層の向上は、連鎖成長確率が高く、かつ生成低級炭化水素中のオレフィン選択性に優れるFT反応を行うことにより達成することができると考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、現在のところ、連鎖成長確率が高く、かつオレフィン選択性が優れていて、上記灯油留分得率のなお一層の向上を十分達

(3)

3

成できるF T反応を行い得る触媒、プロセスは未だ提案されていない。従来から、種々のF T反応用の触媒が提案されており、オレフィン類への高選択性を目的とした触媒として、マンガン酸化物担体にルテニウムを担持させた触媒、このルテニウム担持触媒にさらに第三成分を加えた触媒などのルテニウム系触媒が提案されている

(特公平3-70691号公報、同3-70692号公報等)。しかし、これらのルテニウム系触媒を用いたF T法では、上記灯軽油留分得率のなお一層の向上を十分達成することができない。すなわち、上記ルテニウム系触媒は、主として固定床式で用いることを目的として開発された触媒であって、このルテニウム系触媒を用いた固定床式のF T法では、このルテニウム系触媒の連鎖成長確率もさることながら、固定床式の反応形式では、ワックス分が多量に生成したとき、この生成したワックス分が触媒の活性点に付着してそれを覆い、触媒の活性が低下する問題や、触媒床の局所が過熱するヒートスポットが生ずる等の問題が発生し易く、安定して円滑に反応を行うことができなくなるという問題がある。

【0007】本発明者らは、先に、上記のような従来の状況に鑑み、連鎖成長確率が高く、かつオレフィン選択性に優れ、なおかつ触媒活性が高く、ヒートスポットの発生などを来すことなく、安定して円滑に反応を行うことができるF T法を提供すること、また、生成したワックス分の水素化分解、生成したオレフィンの二量化、三量化等により、灯軽油留分の増産に従来より一層大きく寄与できるF T法を提供することを目的として、マンガン酸化物担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類および元素周期律表第III族から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物を触媒基準で0.1~20質量%担持し、さらに、ルテニウムを触媒基準で0.1~50質量%担持した、比表面積4~200m²/g、触媒粒子径分布0.5~150μmを示す触媒を、予め還元処理を施した後、液状炭化水素類中に濃度1~50質量%にて分散せしめ、該触媒に水素および一酸化炭素を主成分とする混合ガスを、圧力1~10MPa、反応温度170~300℃で接触させる炭化水素類の製造方法を発明し、特許出願した(特願2000-357840号)。

【0008】上記の先の発明に係る炭化水素類の製造方法は、上記目的を達し得る点で優れた方法であるが、炭素数5以上の液状炭化水素留分(以下「C₅⁺」と略称する)の生産性という観点からは、その一層の向上が望まれる。すなわち、一般に、スラリー床で用いられる触媒の触媒充填量はその使用重量で決まるため、触媒重量当たりの目的物の生産性の高い触媒ほど、同じ量の目的物を得るための触媒使用重量は少なくて済み、それに伴い反応器を小型化できるなど、触媒費用や装置費用の軽減が期待できる。したがって、上記の先の発明に係る炭化水素類の製造方法のような炭化水素類の製造方法におい

4

ても、使用触媒のC₅⁺の生産性の一層の向上が望まれる。

【0009】本発明の目的は、上記諸般の状況からして、連鎖成長確率が高く、オレフィン選択性に優れ、かつ高触媒活性で、安定して円滑に反応を行うことができ、なおかつC₅⁺の生産性が高く、液状炭化水素類を効率的に製造できるF T法を提供することにある、他の目的は、生成したワックス分の水素化分解、生成したオレフィンの二量化、三量化等により、灯軽油留分の増産に従来より一層大きく寄与できるF T法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、上記の先の発明に係る炭化水素類の製造方法のような方法において、触媒として、アルミニウム酸化物および一定のマンガン酸化物からなる担体に、ナトリウム化合物とルテニウムを一定量担持した、比較的大きな一定の比表面積と比較的小さな一定の嵩密度を示す触媒を用いることによって上記目的を達成できることを見出して、本発明を完成した。

【0011】すなわち、本発明は、上記目的を達成するために、アルミニウム酸化物およびマンガンの平均荷電数がMn²⁺を超えるマンガン酸化物からなる担体に、ナトリウム化合物を触媒基準で0.1~10質量%担持し、さらに、ルテニウムを触媒基準で1~30質量%担持した、比表面積60~350m²/g、嵩密度0.8~1.8g/mlを示す触媒を、予め還元処理を施した後、液状炭化水素類中に濃度1~50質量%にて分散せしめ、該触媒に水素および一酸化炭素を主成分とする混合ガスを、圧力1~10MPa、反応温度170~300℃で接触させる炭化水素類の製造方法を提供する。

【0012】一般に、触媒重量当たりの目的物の生産性を高めるためには、触媒の嵩密度を低減することが有効であると考えられるが、単に触媒の嵩密度を小さくするのみでは本発明の目的は達成できない。すなわち、例えば、後記比較例5に示すように、従来から知られている、嵩密度が小さいアルミナ担体にナトリウム化合物とルテニウムを担持させた触媒では、連鎖成長確率およびオレフィン選択性が低くて、本発明の目的は達成できない。これに対して、本発明で用いる、アルミニウム酸化物および一定のマンガン酸化物からなる担体に、ナトリウム化合物とルテニウムを担持させた触媒では、その嵩密度を比較的小さい一定の範囲にすることによってC₅⁺の生産性を高めることができると共に、高い連鎖成長確率およびオレフィン選択性を得ることができて、上記目的を達成することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に発明を詳細に説明する。本発明方法では、触媒として、アルミニウム酸化物およびマンガンの平均荷電数がMn²⁺を超えるマンガン酸化物

(4)

5

からなる担体に、ナトリウム化合物およびルテニウムを担持させた触媒であって、そのナトリウム化合物およびルテニウムの担持量、比表面積、嵩密度の諸物性が以下に述べる一定の範囲内にある触媒が用いられる。

【0014】本発明で用いる触媒において、その担体の一つの成分のアルミニウム酸化物としては、高い連鎖成長率や安定した反応活性を得るためには、中性アルミナやアルカリ性アルミナが好ましく用いられる。酸性アルミナを用いた場合は、連鎖成長率の低下や反応活性の低下を招く恐れがあり、注意を要する。担体の他の一つの成分のマンガン酸化物としては、マンガンの平均荷電数が Mn^{2+} を超えるマンガン酸化物が用いられる。マンガンの平均荷電数が Mn^{2+} 以下のマンガン酸化物は、例えば米国特許第4206134号明細書に示されているように、ガス状炭化水素($C_2 \sim C_4$)のオレフィンの生成に適するものであり、本発明が目的とする液状炭化水素類の生産には適さない。マンガンの平均荷電数が Mn^{2+} を超えるマンガン酸化物の例としては、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 などが好ましく挙げられる。また、硝酸マンガンのような酸化物以外の塩を出発物質とし、これらから得られたマンガンの平均荷電数が Mn^{2+} を超えるマンガン酸化物を用いることもできる。例えば、硝酸マンガンを空気中で焼成して得られる Mn_2O_3 などを好ましく使用できる。担体におけるアルミニウム酸化物とマンガン酸化物の割合は、一般に、アルミニウム酸化物100質量部に対してマンガン酸化物5～160質量部が適当であり、好ましくは10～110質量部である。マンガン酸化物の割合が5質量部未満では、マンガン酸化物とナトリウム化合物およびルテニウムとの相互作用が低下し、連鎖成長率、 C_5^+ 選択率およびオレフィン/パラフィン比がいずれも低下し、液状炭化水素の生産に適さなくなる恐れがあり、一方、160質量部を超える場合は、触媒の嵩密度あるいは比表面積が好適な範囲を満たすことができなくなる恐れがある。また、この担体の調製は、常法に従って行うことができ、所定割合のアルミニウム酸化物原料とマンガン酸化物原料とを混合、焼成して行うことができる。さらにまた、この担体は、粉末状、顆粒状、打錠成形体、押し出し成形体等の任意の形状であってよい。

【0015】また、本発明で用いる触媒において、ナトリウム化合物およびルテニウムの担持量は活性点数と関連する。本発明で用いる触媒のナトリウム化合物の担持量は、触媒基準で0.1～10質量%であり、好ましくは0.2～7質量%、さらに好ましくは0.2～3質量%である。また、ルテニウムの担持量は、触媒基準で1～30質量%であり、好ましくは1～20質量%、さらに好ましくは1.5～10質量%である。ナトリウム化合物およびルテニウムの各担持量が上記範囲未満では、活性点数が不足となり十分な触媒活性が得られなくなる虞があるばかりか、ナトリウム等の金属種と担体成分

6

(アルミニウム、マンガン)との相乗効果が得られず、劣化勾配ならびに触媒安定性(寿命)に事欠く。また、ナトリウム化合物およびルテニウムの各担持量が上記範囲を超過した際には、担体上にナトリウム化合物とルテニウムが十分担持されなくなり、分散性の低下や担体成分と相互作用を持たないナトリウムの金属種やルテニウム種が発現するため、活性低下や選択性の低下などが著しくなる傾向が見られるため好ましくない。なお、触媒の化学組成は誘導結合プラズマ質量分析法(ICP法)によって求めた。

【0016】本発明で用いる触媒の比表面積は、60～350 m^2/g であり、好ましくは80～300 m^2/g 、さらに好ましくは100～250 m^2/g である。比表面積が60 m^2/g 未満では、ナトリウム化合物およびルテニウムの分散性が低下する恐れがあり好ましくない。また、比表面積の上限に関しては、一般に固体触媒を扱うに当たっては、広いほど気液固の接触頻度が高まるため好ましい。しかし、本発明で用いるアルミニウム酸化物およびマンガン酸化物からなる担体単独の比表面積の現実的な上限値は350～380 m^2/g 程度であることを考えると、これにナトリウム化合物およびルテニウム化合物を担持した触媒のそれは最大350 m^2/g 程度と考えられる。なお、触媒の比表面積は、高純度窒素をプローブとしBET法(Braunauer-Emmett-Taylor法)で求めた。

【0017】また、本発明で用いる触媒の嵩密度は、0.8～1.8 g/ml であり、好ましくは0.9～1.5 g/ml 、さらに好ましくは0.9～1.3 g/ml である。しかし、本発明で用いるアルミニウム酸化物およびマンガン酸化物からなる担体単独の嵩密度の現実的な下限値は0.7 g/ml 程度であることを考えると、これにナトリウム化合物およびルテニウム化合物を担持した触媒のそれは最小0.8 g/ml 程度と考えられる。一方、嵩密度が1.8 g/ml を超える場合は、触媒重量あたりの C_5^+ 生産性が低くなり、液状炭化水素の生産に適さなくなる恐れがある。

【0018】また、本発明で用いる触媒は、その触媒粒子径の分布範囲が5～200 μm であることが好ましく、5～180 μm であることがさらに好ましく、10～150 μm であることがなおさらに好ましい。本発明では、触媒は液状炭化水素類中に分散させて分散状態で使用されるため、その粒子径分布を考慮することが望ましい。5 μm 未満のような細かい粒子は、フィルター等を通して下流側に溢出して、反応容器内の触媒濃度が減少したり、下流側機器が触媒微粒子によって障害を受けるなどの問題が発生する可能性が高くなる。また、200 μm を超えるような大きい粒子は、反応容器全体にわたって液状炭化水素類中に均一に分散させることが難しくなったり、触媒を分散したスラリーが不均一となったりして、反応活性が低下する可能性が高くなる。

(5)

7

【0019】粒子径分布が上記5～200 μ mの範囲内でも、液状炭化水素類中に分散させたとき、分散に偏りが生じる場合がある。かかる場合には、触媒粒子を液状炭化水素類中に偏りを生じることなく均一に分散させるために、平均粒子径をも考慮することが望ましい。本発明で用いる触媒の平均粒子径は、20～100 μ mが好ましく、25～100 μ mがさらに好ましく、25～80 μ mがなおさらに好ましい。平均粒子径が、上記20～100 μ mの範囲の上下限を外れた場合には、触媒粒子の液状炭化水素類中への分散が不均一となり、反応活性が低下する場合がある。

【0020】本発明で用いる触媒の調製は、その調製方法自体は、従来から知られた担持触媒の一般的調製方法に準じて行うことができる。上記アルミニウム酸化物およびマンガン酸化物からなる担体に、ナトリウム化合物およびルテニウムを担持させるに際しては、まずナトリウム化合物を担持させ、水分を除去した後、焼成する。次にルテニウムを担持させ、水分を除去した後十分に乾燥する。また、担体へのナトリウム化合物あるいはルテニウムの担持は、例えば、担体をナトリウム化合物あるいはルテニウム化合物の如き触媒種化合物の溶液中に浸漬して、触媒種化合物を担体上に吸着させたり、イオン交換して付着させたり、アルカリなどの沈殿剤を加えて沈着させたり、溶液を蒸発乾固したり、あるいは触媒種化合物の溶液とを接触させて行うことができる。この際、得られる目的の触媒におけるナトリウム化合物およびルテニウムの担持量が上記所定量となるように、担体に含有させるナトリウム化合物およびルテニウム化合物の量が調節される。上記担持に用いるナトリウム化合物としては、ナトリウムの塩化物、炭酸塩、硝酸塩、アンモニア塩等が挙げられる。また、ルテニウム化合物としては、従来からルテニウム担持触媒の調製に用いられている各種のルテニウム化合物を適宜選択して用いることができる。その例として、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、塩化六アンモニアルテニウムなどの水溶性ルテニウム塩や、ルテニウムカルボニル、ルテニウムアセチルアセトナートなどの有機溶剤に可溶なルテニウム化合物などが好ましく挙げられる。上記の如くしてナトリウム化合物およびルテニウム化合物を含有させた担体は、乾燥される。この乾燥は、一般に、常温～300℃で10～48時間保持することにより行うことができる。乾燥された各触媒種化合物含有担体は、必要に応じて適宜粉碎し、分級して、所望の触媒粒子径分布、さらに必要に応じて所望の平均粒子径の粉末状とされ、かくして本発明で用いる所定の諸物性を有する触媒を得ることができる。

【0021】本発明の炭化水素類の製造方法においては、上記の如くして調製された触媒は、F T反応に供する前に予め還元処理（活性化処理）される。この還元処

8

理により、触媒がF T反応において所望の触媒活性を示すように活性化される。この還元処理を行わなかった場合には、担体上に担持されたナトリウム種およびルテニウム種が十分に還元されず、F T反応において所望の触媒活性を示さない。この還元処理は、触媒を液状炭化水素類に分散させたスラリー状態で還元性ガスと接触させる方法でも、炭化水素類を用いず単に触媒に還元性ガスを通気、接触させる方法でも好ましく行うことができる。前者の方法における触媒を分散させる液状炭化水素類としては、処理条件下において液状のものであれば、オレフィン類、アルカン類、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素を始めとする種々の炭化水素類を使用できる。また、含酸素、含窒素等のヘテロ元素を含む炭化水素であっても良い。これらの炭化水素類の炭素数は、処理条件下において液状のものであれば特に制限する必要はないが、一般にC₆～C₄₀のものが好ましく、C₉～C₄₀のものがより好ましく、C₉～C₃₅のものが最も好ましい。C₆の炭化水素類より軽質なものでは溶媒の蒸気圧が高くなり、処理条件幅が制限されるようになる。また、C₄₀の炭化水素類より重質のものでは還元性ガスの溶解度が低下して、十分な還元処理ができなくなる懸念がある。また、炭化水素類中に分散させる触媒量は、1～50質量%の濃度が適当あり、好ましくは3～40質量%、より好ましくは5～35質量%の濃度である。触媒量が1質量%未満では、触媒の還元効率が低下する。触媒の還元効率の低下を防ぐ方法として、還元性ガスの通気量を減少させる方法があるが、還元性ガスの通気量を低下させると気（還元性ガス）-液（溶媒）-固（触媒）の分散が損なわれるため好ましくない。一方、触媒量が50質量%を超えて多量の場合は、炭化水素類に触媒を分散させたスラリーの粘性が高くなり過ぎ、気泡分散が悪くなり、触媒の還元が十分なされなくなるため好ましくない。還元処理温度は、140～310℃が好ましく、150～250℃がより好ましく、160～220℃が最も好適である。140℃未満では、ルテニウムが十分に還元されず、十分な反応活性が得られない。また、310℃を超える高温では、担体のマンガン酸化物などの相転位、酸化状態の変化等が進行してルテニウムとの複合体を形成したり、これによって触媒がシンタリング(sintering)して、活性低下を招く可能性が高くなる。この還元処理には、水素を主成分とする還元性ガスを好ましく用いることができる。用いる還元性ガスには、水素以外の成分、例えば水蒸気、窒素、希ガスなどを、還元を妨げない範囲である程度の量を含んでも良い。この還元処理は、上記処理温度と共に、水素分圧および処理時間にも影響されるが、水素分圧は、0.1～10MPaが好ましく、0.5～6MPaがより好ましく、1～5MPaが最も好ましい。還元処理時間は、触媒量、水素通気量等によっても異なるが、一般に、0.1～72時間が好ましく、1～48時間がより好ま

(6)

9

しく、4～48時間が最も好ましい。処理時間が0.1時間未満では、触媒の活性化が不十分となる。また、72時間を超える長時間還元処理しても、触媒に与える悪影響は無いが、触媒性能の向上も見られないのに処理コストが高くなるなどの好ましくない問題を生じる。

【0022】上記の如く還元処理した触媒がF T反応、すなわち炭化水素類の合成反応に供せられる。本発明におけるF T反応は、触媒を液状炭化水素類中に分散せしめた分散状態となし、この分散状態の触媒に合成ガスを接触させる。この際、触媒を分散させる炭化水素類としては、上記の予め行う還元処理で用いられる炭化水素類と同様のものを用いることができる。すなわち、反応条件下において液状のものであれば、オレフィン類、アルカン類、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素を始めとする種々の炭化水素類、含酸素、含窒素等のヘテロ元素を含む炭化水素等を用いることができ、その炭素数は特に制限する必要はないが、一般にC₆～C₄₀のものが好ましく、C₉～C₄₀のものがより好ましく、C₉～C₃₅のものが最も好ましい。C₆の炭化水素類より軽質なものでは溶媒の蒸気圧が高くなり、反応条件幅が制限されるようになる。また、C₄₀の炭化水素類より重質のものでは原料の合成ガスの溶解度が低下して、反応活性が低下する懸念がある。上記の予め行う還元処理において、触媒を液状炭化水素類に分散させて行う方法が採用されている場合は、該還元処理で用いられた液状炭化水素類をそのままこのF T反応において用いることができる。炭化水素類中に分散させる触媒量は、1～50質量%の濃度であり、好ましくは3～40質量%、より好ましくは5～35質量%の濃度である。触媒量が1質量%未満では活性が低下する。活性の低下を防ぐ方法として、合成ガスの通気量を減少させる方法があるが、合成ガスの通気量を低下させると気(合成ガス)―液(溶媒)―固(触媒)の分散が損なわれるため好ましくない。一方、触媒量が50質量%を超えて多量の場合は、炭化水素類に触媒を分散させたスラリーの粘性が高くなりすぎ、気泡分散が悪くなり、反応活性が十分得られなくなるため好ましくない。

【0023】F T反応に用いる合成ガスは、水素および一酸化炭素を主成分としていれば良く、反応を妨げない物質が混入されていても差し支えない。F T反応の速度(k)は、水素分圧に約一次で依存するので、水素および一酸化炭素の分圧比(H₂/COモル比)が0.6以上であることが望まれる。この反応は、体積減少を伴う*

$$\text{CO転化率} = \frac{\left(\frac{\text{単位時間当たりの原料}}{\text{ガス中のCOモル数}} \right) - \left(\frac{\text{単位時間当たりの出口}}{\text{ガス中のCOモル数}} \right)}{\text{単位時間当たりの原料ガス中のCOモル数}} \times 100$$

【0027】〔連鎖成長確率(α)〕炭素数nの炭化水素の生成物中の質量分率をM_n、連鎖成長確率をαとした場合、シュルツ・フローリー分布に従うと、下式のよ

10

* 反応であるため、水素および一酸化炭素の分圧の合計値が高いほど好ましい。水素および一酸化炭素の分圧比は、その上限は特に制限されないが、現実的なこの分圧比の範囲としては0.6～2.7が適当であり、好ましくは0.8～2.5、より好ましくは1～2.3である。この分圧比が0.6未満では、生成する炭化水素類の収量が低下し、また、この分圧比が2.7を超えると生成する炭化水素類において軽質分が増える傾向が見られる。水素および一酸化炭素の分圧の合計値は、1～10MPaが好ましく、1～6MPaがより好ましく、1.5～4.5MPaが最も好ましい。1MPa未満では、F T反応の速度が不十分となりガソリン分、灯油分、ワックス分などの収率が低下する傾向が見られるため好ましくない。平衡上は、水素および一酸化炭素の分圧が高いほど有利になるが、該分圧が高まるほどプラント建設コスト等が高まったり、圧縮に必要な圧縮機などの大型化により運転コストが上昇するなどの産業上の観点から該分圧の上限は規制される。

【0024】このF T反応においては、一般に、合成ガスのH₂/COモル比が同一であれば、反応温度が低いほど連鎖成長が進み、かつオレフィン選択性が高くなるが、CO転化率は低くなる。逆に、反応温度が高くなれば、連鎖成長、オレフィン選択性は低くなるが、CO転化率は高くなる。また、H₂/CO比が高くなれば、CO転化率が高くなり、連鎖成長、オレフィン選択性は低下し、H₂/CO比が低くなれば、その逆となる。これらのファクターが反応に及ぼす効果は、用いる触媒の種類等によってその大小が異なるが、本発明においては、反応温度は170～300℃が好ましく、190～290℃がより好ましく、200～290℃が最も好ましい。

【0025】以上述べた本発明の炭化水素類の製造方法に従って、水素および一酸化炭素を主成分とする混合ガスから炭化水素類を合成すれば、CO転化率がワンパス(once through conversion)で60%以上、連鎖成長確率(α)が0.89～0.95、低級炭化水素中のオレフィン/パラフィン比が、例えばC₃炭化水素では3～5、C₅⁺の生産性が380～1000g/kg/hrになるという好結果が得られる。なお、CO転化率、連鎖成長確率(α)およびC₅⁺の生産性は下記式で定義されるものである。〔CO転化率〕

【0026】

【数1】

うな関係が成り立つ。従って、log(M_n/n)とnをプロットしたときの傾きlog αからα値を知ることができる。

(7)

11

【0028】 $\log (Mn/n) = \log ((1-\alpha) 2/\alpha) + n \cdot \log \alpha$

【0029】 $[C_5^+$ の生産性] C_5^+ の生産性とは、触媒重量当たりの単位時間における C_5^+ の生成量を指し、下式で定義される。

【0030】 C_5^+ 生産性 = C_5^+ 生産量 [g] / 触媒重量 [kg] / [hr]

【0031】

【実施例】以下、実施例および比較例によりさらに具体的に本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、COおよびCH₄の分析には、Active Carbon (60/80mesh) を分離カラムに用い熱伝導度型ガスクロマトグラフ (TCD-GC) で行った。なお、Arを内部標準として10vol%添加した合成ガスを用いた。なお、COおよびCH₄のピーク位置、ピーク面積をArと比較することで定性および定量分析した。C₁~C₆炭化水素類の分析には、Capillary Column (Al₂O₃/KCl PLOT) を分離カラムに用い水素炎イオン化検出型ガスクロマトグラフ (FID-GC) を用い、TCD-GC共通に分析できるC₁ (メタン) と比較して該炭化水素類の定性、定量を行った。さらに、C₅~C₄₀炭化水素類の分析にはCapillary Column (TC-1) を備えたFID-GCを用い、軽質炭化水素 (C₁~C₆) と共通に分析できるC₅およびC₆と比較して該炭化水素類の定性、定量を行った。触媒 (担体を含む) 比表面積の測定は自動表面積測定装置 (ベルソープ28、日本ベル製) を用い窒素をプローブ分子に用いてBET法で測定した。触媒の化学成分の同定はICP (CQM-10000P、島津製作所製) により、粒度分布はレーザー光散乱法による粒度測定装置 (Mastersizer MSX-46型、マルバーン製) により、マンガン酸化物の構造はX線回析 (RINT2500、理想電機工業製) で求めた。

【0032】実施例1

予め充分乾燥したアルカリ性アルミナ粉末に純水 (以下水と略記) を滴下し、飽和吸水量を求めた。この時の飽和吸水量は0.9ml/gだった。水27mlに硝酸マンガン6水和物168gを溶解した水溶液を酸化アルミニウム30gに含浸させ、約4時間放置した後、空气中、温度110℃で乾燥し、マッフル炉にて空气中600℃で3時間焼成した。得られたアルミニウム酸化物とマンガン酸化物からなる担体に水27gに炭酸ナトリウム (Na Assay 43.2質量%) 0.2gを溶解した水溶液を含浸した。これを、空气中、温度110℃で乾燥し、マッフル炉にて温度600℃で3時間焼成した。その後、アルミニウム酸化物およびマンガン酸化物からなる担体にナトリウムを含浸した担体に、水27gに塩化ルテニウム (Ru Assay 36質量%) 2.2gを溶解した水溶液を含浸し、1時間放置した後、空气中、温度50℃で乾燥した。これをメノウ乳鉢

12

に移して粉碎し、触媒粒子分布5~200μmに篩分けして触媒Aを得た。触媒Aの平均粒子径は95μm、嵩密度は1.6g/ml、比表面積は100m²/gであった。X線回析にて構造分析を行った結果、酸化マンガンはMn₂O₃であり、平均荷電数Mn³⁺であった。また、ICPを用いて組成分析を行った結果、Ru換算で1質量%、Na換算で0.1質量%、Mn₂O₃60質量%、のこりアルミニウム酸化物 (アルミニウム酸化物100質量部：マンガン酸化物154質量部) であった。触媒A0.3gを分散媒のノルマルヘキサデカン (n-C₁₆H₃₄、以下溶媒という) 30ml (スラリー濃度1g/100ml) と共に内容積100mlの反応器に充填し、水素分圧10MPa・G、温度140℃、流量100ml/min (STP: standard temperature and pressure) で水素を触媒Aに接触させて1時間還元した。還元後、ヘリウムガスで置換し、温度を100℃、圧力を常圧にした。その後、アルゴン10vol%、一酸化炭素56.3vol%、残り水素の混合ガス (H₂/CO比0.6、以下合成ガスという) に切り換え、温度210℃、水素および一酸化炭素の分圧合計圧力 (以下H₂+CO圧力という) 10MPa・GにてFT反応を行った。合成ガスの通気量は、ワンパスCO転化率 (以下転化率という) 60%となるように調節し、W/F (weight/flow [g・hr/mol]) 11.5g・hr/molであった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.92、C₅⁺選択率は92%、C₃中のオレフィン/パラフィン比は4、およびC₅⁺生産性は420g/kg/hrであった。

【0033】実施例2

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末30gに硝酸マンガン113gを、次いで、炭酸ナトリウム0.3gを、次いで塩化ルテニウム2.7gを含浸させ、粒子分布5~200μm、平均粒子径95μm、嵩密度1.45g/mlおよび比表面積140m²/gの物性を有し、Ru換算で1.5質量%、Na換算で0.2質量%、Mn₂O₃50質量%、のこりアルミニウム酸化物 (アルミニウム酸化物100質量部：マンガン酸化物104質量部) からなる触媒Bを得た。触媒B0.9gを溶媒30ml (スラリー濃度3g/100ml) と共に反応器に充填し、水素分圧6MPa・G、温度150℃、流量100ml/min (STP) で水素を触媒Bに接触させて0.5時間還元した。還元後、ヘリウムガスで置換し、温度を100℃、圧力を常圧にした。その後、アルゴン10vol%、一酸化炭素50vol%、残り水素の合成ガス (H₂/CO比0.8) に切り換え、温度230℃、H₂+CO圧力6MPa・Gの条件でFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、W/F 11.1g・hr/molであった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.92、C₅⁺選択率は90%、C₃中のオレフィン/パラ

(8)

13

フィン比は4、および C_5^+ 生産性は 380 g/kg/hr であった。

【0034】実施例3

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末30gに硝酸マンガンを114.8gを、次いで、炭酸ナトリウム0.7gを、次いで、塩化ルテニウム3.6gを含浸させ、粒子分布 $10\sim 180\mu\text{m}$ 、平均粒子径 $80\mu\text{m}$ 、嵩密度 1.45 g/ml および比表面積 $140\text{ m}^2/\text{g}$ の物性を有し、Ru換算2質量%、Na換算0.5質量%、 Mn_2O_3 50質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガ
酸化物105質量部）からなる触媒Cを得た。触媒C1.5gを反応器に充填し、水素分圧 $5\text{ MPa}\cdot\text{G}$ 、温度 160°C 、流量 100 ml/min （STP）で水素を触媒Cに接触させて72時間還元した。還元後、ヘリウムガスで置換し、温度を 100°C 、圧力を常圧とした後、溶媒30ml（スラリー濃度 5 g/100ml ）を反応器に圧送した。その後、アルゴン10vol.%、一酸化炭素45vol.%、残り水素の合成ガス（ H_2/CO 比1）に切り換え、温度 240°C 、 H_2+CO 圧力 $4.5\text{ MPa}\cdot\text{G}$ の条件でFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、 $W/F 8.8\text{ g}\cdot\text{hr/mol}$ であった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.91、 C_5^+ 選択率は88%、 C_3 中のオレフィン/パラフィン比は4、 C_5^+ 生産性は 420 g/kg/hr であった。

【0035】実施例4

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末30gに硝酸マンガンを49.5gを、次いで、炭酸ナトリウム1gを、次いで、塩化ルテニウム3.9gを含浸させ、粒子分布 $20\sim 150\mu\text{m}$ 、平均粒子径 $60\mu\text{m}$ 、嵩密度 1.25 g/ml および比表面積 $165\text{ m}^2/\text{g}$ の物性を有し、Ru換算3質量%、Na換算0.9質量%、 Mn_2O_3 30質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガ
酸化物45質量部）からなる触媒Dを得た。触媒D9gを溶媒30ml（スラリー濃度 30 g/100ml ）と共に反応器に充填し、水素分圧 $2\text{ MPa}\cdot\text{G}$ 、温度 170°C 、流量 100 ml/min （STP）で水素を触媒Dに接触させて4時間還元した。還元後、ヘリウムガスで置換し、温度を 100°C まで降温し、圧力を常圧まで降圧した。その後、アルゴン10vol.%、一酸化炭素30vol.%、残り水素の合成ガス（ H_2/CO 比2）に切り換え、温度 270°C 、 H_2+CO 圧力 $2\text{ MPa}\cdot\text{G}$ の条件でFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、 $W/F 4.8\text{ g}\cdot\text{hr/mol}$ であった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.9、 C_5^+ 選択率は85%、 C_3 中のオレフィン/パラフィン比は4、および C_5^+ 生産性は 500 g/kg/hr であった。

14

【0036】実施例5

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末30gに硝酸マンガンを50.3gを、次いで、炭酸ナトリウム1gを、次いで、塩化ルテニウム5.3gを含浸させ、粒子分布 $20\sim 125\mu\text{m}$ 、平均粒子径 $50\mu\text{m}$ 、嵩密度 1.25 g/ml および比表面積 $165\text{ m}^2/\text{g}$ のRu換算4質量%、Na換算0.9質量%、 Mn_2O_3 30質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガ
酸化物46質量部）からなる触媒Eを得た。触媒E9gを溶媒30ml（スラリー濃度 30 g/100ml ）と共に反応器に充填し、水素分圧 $2\text{ MPa}\cdot\text{G}$ 、温度 170°C 、流量 100 ml/min （STP）で水素を触媒Eに接触させて4時間還元した。還元後、ヘリウムガスで置換し、温度を 100°C まで降温し、圧力を常圧まで降圧した。その後、アルゴン10vol.%、一酸化炭素30vol.%、のこり水素の合成ガス（ H_2/CO 比2）に切り換え、温度 270°C 、 H_2+CO 圧力 $2\text{ MPa}\cdot\text{G}$ の条件でFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、 $W/F 2.6\text{ g}\cdot\text{hr/mol}$ であった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.9、 C_5^+ 選択率は85%、 C_3 中のオレフィン/パラフィン比は4、および C_5^+ 生産性は 900 g/kg/hr であった。

【0037】実施例6

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末30gに硝酸マンガンを6.6gを、次いで、炭酸ナトリウム2.6gを、次いで、塩化ルテニウム10.5gを含浸させ、粒子分布 $10\sim 180\mu\text{m}$ 、平均粒子径 $90\mu\text{m}$ 、嵩密度 0.8 g/ml および比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ のRu換算10質量%、Na換算3質量%、 Mn_2O_3 5質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガ
酸化物6質量部）からなる触媒Fを得た。触媒F10.5gを反応器に充填し、水素分圧 $1\text{ MPa}\cdot\text{G}$ 、温度 220°C 、流量 100 ml/min （STP）で水素を触媒Fに接触させて48時間還元した。還元後、ヘリウムガスで置換し、温度を 100°C 、圧力を常圧とした後、溶媒30ml（スラリー濃度 35 g/100ml ）を圧送した。その後、アルゴン10vol.%、一酸化炭素27.3vol.%、残り水素の合成ガス（ H_2/CO 比2.3）に切り換え、温度 280°C 、 H_2+CO 圧力 $1.8\text{ MPa}\cdot\text{G}$ の条件でFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、 $W/F 2.2\text{ g}\cdot\text{hr/mol}$ であった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.89、 C_5^+ 選択率は82%、 C_3 中のオレフィン/パラフィン比は3.8、および C_5^+ 生産性は 930 g/kg/hr であった。

【0038】実施例7

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末30gに硝酸マンガンを17.3gを、次いで、炭酸ナト

(9)

15

リウム7.8gを、次いで、塩化ルテニウム27.2gを含浸させ、粒子分布5~40 μ m、平均粒子径20 μ m、嵩密度0.9g/mlおよび比表面積220m²/gのRu換算20質量%、Na換算7質量%、Mn₂O₃10質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガン酸化物16質量部）からなる触媒Gを得た。触媒G12gを反応器に充填し、水素分圧0.5MPa・G、温度250℃、流量100ml/min（STP）で水素を触媒Gに接触させて24時間還元した。還元後、ヘリウムガスで置換し、温度を100℃、圧力とした後、溶媒30ml（スラリー濃度40g/100ml）を圧送した。その後、アルゴン10vol.%、一酸化炭素25.7vol.%、残り水素の合成ガス（H₂/CO比2.5）に切り換え、温度290℃、H₂+CO圧力1.5MPa・Gの条件でFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、W/F2.0g・hr/molであった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.88、C₅⁺選択率は83%、C₃中のオレフィン/パラフィン比は3.9、およびC₅⁺生産性は1000g/kg・hrであった。

【0039】実施例8

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末30gに硝酸マンガン85.7gを、次いで、炭酸ナトリウム23.4gを、次いで、塩化ルテニウム85.7gを含浸させ、粒子分布5~70 μ m、平均粒子径25 μ m、嵩密度1.8g/mlおよび比表面積60m²/gのRu換算30質量%、Na換算10質量%、Mn₂O₃30質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガン酸化物100質量部）からなる触媒Hを得た。触媒H15gを反応器に充填し、水素分圧0.1MPa・G、温度310℃、流量100ml/min（STP）で水素を触媒Hに接触させて6分間還元した。還元後、ヘリウムガスで置換し、温度を100℃、圧力を常圧とした後、溶媒30ml（スラリー濃度50g/100ml）を圧送した。その後、アルゴン10vol.%、一酸化炭素24.3vol.%、残り水素の合成ガス（H₂/CO比2.7）に切り換え、温度300℃、H₂+CO圧力1MPa・Gの条件でFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、W/F2.2g・hr/molであった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.88、C₅⁺選択率は80%、C₃中のオレフィン/パラフィン比は3.9、およびC₅⁺生産性は830g/kg・hrであった。

【0040】比較例1

焼成温度を800℃とした以外は実施例4と同じ手法で触媒調製を行い、粒子分布10~150 μ m、平均粒子径80 μ m、嵩密度1.8g/mlおよび比表面積55m²/gのRu換算3質量%、Na換算0.9質量%、

16

Mn₂O₃30質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガン酸化物45質量部）からなる触媒Iを得た。触媒I9gを溶媒30ml（スラリー濃度30g/100ml）と共に反応器に充填し、水素分圧2MPa・G、温度170℃、流量100ml/min（STP）で水素を触媒Iに接触させて2時間還元した。還元後、ヘリウムガスで置換し、温度を100℃、圧力を常圧とした後、アルゴン10vol.%、一酸化炭素30vol.%、残り水素の合成ガス（H₂/CO比2）に切り換え、温度270℃、H₂+CO圧力2MPa・Gの条件でFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、W/F16.4g・hr/molであった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.9、C₅⁺選択率は85%、C₃中のオレフィン/パラフィン比は4、およびC₅⁺生産性は145g/kg・hrであった。この実験例では、触媒の比表面積が小さ過ぎるので、C₅⁺生産性が低い。

【0041】比較例2

焼成温度を900℃とした以外は実施例4と同じ手法で触媒調製を行い、粒子分布10~150 μ m、平均粒子径80 μ m、嵩密度2g/mlおよび比表面積50m²/gの物性を有し、Ru金属換算で3質量%、Na金属換算で0.9質量%、Mn₂O₃30質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガン酸化物45質量部）からなる触媒Jを得た。触媒J9gを溶媒30ml（スラリー濃度30g/100ml）と共に反応器に充填し、比較例1と同様にして触媒を水素還元し、この触媒に比較例1と同様にしてアルゴン、一酸化炭素および水素の合成ガスを接触させFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、W/F18.3g・hr/molであった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.9、C₅⁺選択率は85%、C₃中のオレフィン/パラフィン比は4、およびC₅⁺生産性は130g/kg・hrであった。この実験例では、触媒の嵩密度が大き過ぎ、かつ比表面積が小さ過ぎるのでC₅⁺生産性が低い。

【0042】比較例3

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末30gに硝酸マンガン47.5gを、次いで、炭酸ナトリウム0.9gを、次いで、塩化ルテニウム0.1gを含浸させ、粒子分布10~150 μ m、平均粒子径80 μ m、嵩密度1.25g/mlおよび比表面積160m²/gのRu換算0.1質量%、Na換算0.9質量%、Mn₂O₃30質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガン酸化物43質量部）からなる触媒Kを得た。触媒K9gを溶媒30ml（スラリー濃度30g/100ml）と共に反応器に充填し、比較例1と同様にして触媒を水素還元し、この触媒に比較例1と同様にしてアルゴン、一酸化炭素および水素の合成ガスを接触させFT反応を行った。転

(10)

17

化率60%となる合成ガスの通気量は、 W/F 29.8 $g \cdot hr/mol$ であった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.9、 C_5^+ 選択率は85%、 C_3 中のオレフィン/パラフィン比は4、および C_5^+ 生産性は80 $g/kg/hr$ であった。この実験例では、触媒のルテニウムの担持量が少なすぎるので、 C_5^+ 生産性が低い。

【0043】比較例4

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末10gに硝酸マンガンを37.5gを、次いで、炭酸ナトリウム0.7gを、次いで、塩化ルテニウム39.3gを含む浸させ、粒子分布10~150 μm 、平均粒子径80 μm 、嵩密度1.4 g/ml および比表面積160 m^2/g のRu換算40質量%、Na換算で0.9質量%、 Mn_2O_3 30質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガ酸化物103質量部）からなる触媒Lを得た。触媒L9gを溶媒30ml（スラリー濃度30 $g/100ml$ ）と共に反応器に充填し、比較例1と同様にして触媒を水素還元し、この触媒に比較例1と同様にしてアルゴン、一酸化炭素および水素の合成ガスを接触させFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、 W/F 7.9 $g \cdot hr/mol$ であった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.9、 C_5^+ 選択率は85%、 C_3 中のオレフィン/パラフィン比は4、および C_5^+ 生産性は300 $g/kg/hr$ であった。この実験では、触媒のルテニウムの担持量が多過ぎるので、 C_5^+ 生産性が低い。

【0044】比較例5

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末40gに炭酸ナトリウム0.9gを、次いで、塩化ルテニウム3.6gを含む浸させ、粒子分布10~150 μm 、平均粒子径80 μm 、嵩密度0.75 g/ml および比表面積360 m^2/g のRu換算3質量%、Na換算0.9質量%、のこりアルミニウム酸化物（マンガ酸化物なし）からなる触媒Mを得た。触媒M9gを溶媒30ml（スラリー濃度30 $g/100ml$ ）と共に反応器に充填し、比較例1と同様にして触媒を水素還元し、この触媒に比較例1と同様にしてアルゴン、一酸化炭素および水素の合成ガスを接触させFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、 W/F 9.7 $g \cdot hr/mol$ であった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.8、 C_5^+ 選択率は73%、 C_3 中のオレフィン/パラフィン比は0.5、および C_5^+ 生産性は210 $g/kg/hr$ であった。この実験例では、触媒にマンガ酸化物が用いられないので、連鎖成長確率、 C_5^+ 選択率および C_3 中のオレフィン/パラフィン比のいずれも小さく、 C_5^+ 生産性も低い。

【0045】比較例6

硝酸マンガンを145gを焼成し、これに炭酸ナトリウム0.9gを、次いで、塩化ルテニウム0.1gを含む浸

18

せた以外は実施例1と同じ手法で触媒を調製し、粒子分布10~150 μm 、平均粒子径80 μm 、嵩密度2.4 g/ml および比表面積40 m^2/g のRu換算3質量%、Na換算0.9質量%、のこり Mn_2O_3 （アルミニウム酸化物なし）からなる触媒Nを得た。触媒N9gを溶媒30ml（スラリー濃度30 $g/100ml$ ）と共に反応器に充填し、比較例1と同様にして触媒を水素還元し、この触媒に比較例1と同様にしてアルゴン、一酸化炭素および水素の合成ガスを接触させFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、 W/F 15.9 $g \cdot hr/mol$ であった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.9、 C_5^+ 選択率は85%、 C_3 中のオレフィン/パラフィン比は6、および C_5^+ 生産性は150 $g/kg/hr$ であった。この実験例では、触媒中にアルミニウム酸化物を用いられず、触媒の比表面積が小さ過ぎ、かつ触媒の嵩密度が大き過ぎるので、 C_5^+ 生産性が低い。

【0046】比較例7

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末30gに硝酸マンガンを49.5gを、次いで、塩化ルテニウム3.9gを含む浸させ、粒子分布10~150 μm 、平均粒子径80 μm 、嵩密度1.25 g/ml および比表面積160 m^2/g のRu換算3質量%（Na担持なし）、 Mn_2O_3 30質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガ酸化物45質量部）からなる触媒Oを得た。触媒O9gを溶媒30ml（スラリー濃度30 $g/100ml$ ）と共に反応器に充填し、比較例1と同様にして触媒を水素還元し、この触媒に比較例1と同様にしてアルゴン、一酸化炭素および水素の合成ガスを接触させFT反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、 W/F 5.8 $g \cdot hr/mol$ であった。FT反応を行った結果、連鎖成長確率は0.85、 C_5^+ 選択率は79%、 C_3 中のオレフィン/パラフィン比は1以下、および C_5^+ 生産性は380 $g/kg/hr$ であった。この実験例では、触媒にナトリウム化合物が担持されていないので、連鎖成長確率、 C_5^+ 選択率および C_3 中のオレフィン/パラフィン比のいずれも小さい。

【0047】比較例8

実施例1と同じ調製手法にて、アルカリ性アルミナ粉末30gに硝酸マンガンを49.5gを、次いで、炭酸ナトリウム32gを、次いで、塩化ルテニウム3.9gを含む浸させ、粒子分布10~150 μm 、平均粒子径80 μm 、嵩密度1.25 g/ml および比表面積160 m^2/g のRu金属換算で3質量%、Na金属換算で30質量%、 Mn_2O_3 30質量%、のこりアルミニウム酸化物（アルミニウム酸化物100質量部：マンガ酸化物81質量部）からなる触媒Pを得た。触媒P9gを溶媒30ml（スラリー濃度30 $g/100ml$ ）と共に反応器に充填し、比較例1と同様にして触媒を水素還元し、

(11)

19

この触媒に比較例1と同様にしてアルゴン、一酸化炭素および水素の合成ガスを接触させF T反応を行った。転化率60%となる合成ガスの通気量は、 W/F 9.9 g・hr/molであった。F T反応を行った結果、連鎖成長確率は0.9、 C_5^+ 選択率は85%、 C_3 中のオレフィン/パラフィン比は4、および C_5^+ 生産性は240 g/kg/hrであった。この実験例では、触媒のナト*

20

*リウム化合物の担持量が多過ぎるので、 C_5^+ 生産性が低い。

【0048】上記実施例および比較例における反応条件および結果を、表1（実施例）および表2（比較例）に纏めて表示した。

【0049】

【表1】

＜触媒＞	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
【化学組成】	A	B	C	D	E	F	G	H
ルテニウム mass%	1	1.5	2	3	4	10	20	30
マンガン mass%	60	50	50	30	30	5	10	30
ナトリウム mass%	0.1	0.2	0.5	0.9	0.9	3	7	10
アルミナ mass%	balance	balance	balance	balance	balance	balance	balance	balance
【物性】								
比表面積 m^2/g	100	140	140	165	165	300	220	60
濃密度 g/ml	1.6	1.45	1.45	1.25	1.25	0.8	0.9	1.8
粒子分布 μm	5-200	5-200	10-180	20-150	20-125	10-180	5-40	5-70
平均粒子径 μm	95	95	80	60	50	90	20	25
＜製造条件＞								
【活性化条件】								
温度 $^{\circ}C$	140	150	160	170	170	220	250	310
水素分圧 $MPa \cdot G$	10	6	5	2	2	1	0.5	0.1
時間 hr	1	0.5	72	4	4	48	24	0.1
分岐の有無	有	有	無	有	有	無	無	無
【炭化水素類の製造】								
スラリー濃度 $g/100ml$	1	3	5	30	30	35	40	50
H_2/CO 比	0.6	0.6	1	2	2	2.3	2.5	2.7
反応温度 $^{\circ}C$	210	230	240	270	270	280	290	300
H_2/CO 圧力 $MPa \cdot G$	10	6	4.5	2	2	1.8	1.5	1
【反応結果】								
CO転化率 %	60	60	60	60	60	60	60	60
連鎖成長確率	0.92	0.92	0.91	0.9	0.9	0.89	0.88	0.88
C_5^+ 選択率 %	92	90	88	85	85	82	83	80
olefin/paraffin in C_3	4	4	4	4	4	3.8	3.9	3.9
C_5^+ 生産性 $g/kg/hr$	420	380	420	500	900	930	1000	830

【0050】

※ ※ 【表2】

＜触媒＞	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
【化学組成】	I	J	K	L	M	N	O	P
ルテニウム mass%	3	3	0.1	40	3	3	3	3
マンガン mass%	30	30	30	30	0	balance	30	30
ナトリウム mass%	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	-	30
アルミナ mass%	balance	balance	balance	balance	balance	-	balance	balance
【物性】								
比表面積 m^2/g	55	60	160	160	380	40	160	160
濃密度 g/ml	1.8	2	1.25	1.4	0.75	2.4	1.25	1.25
粒子分布 μm	10-150	10-150	10-150	10-150	10-150	10-150	10-150	10-150
平均粒子径 μm	80	80	80	60	60	80	80	80
＜製造条件＞								
【活性化条件】								
温度 $^{\circ}C$	170	170	170	170	170	170	170	170
水素分圧 $MPa \cdot G$	2	2	2	2	2	2	2	2
時間 hr	4	4	4	4	4	4	4	4
分岐の有無	有	有	有	有	有	有	有	有
【炭化水素類の製造】								
スラリー濃度 $g/100ml$	30	30	30	30	30	30	30	30
H_2/CO 比	2	2	2	2	2	2	2	2
反応温度 $^{\circ}C$	270	270	270	270	270	270	270	270
H_2/CO 圧力 $MPa \cdot G$	2	2	2	2	2	2	2	2
【反応結果】								
CO転化率 %	60	60	60	60	60	60	60	60
連鎖成長確率	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.85	0.9
C_5^+ 選択率 %	85	85	85	85	73	85	79	85
olefin/paraffin in C_3	4	4	4	4	0.5	6	<1	4
C_5^+ 生産性 $g/kg/hr$	145	130	80	330	210	150	380	240
	収量です	収量です	収量です	収量です	α 小 C_5 選択小 olefin小 収量です	収量です	α 小 C_5 選択小 olefin小 収量です	収量です

【0051】

【発明の効果】本発明の炭化水素類の製造方法によれば、連鎖成長確率が高く、オレフィン選択性に優れ、かつ高触媒活性で、安定して円滑に反応を行うことができ、なおかつ C_5^+ の生産性が高く、液状炭化水素類を効

率的に製造できる。本発明方法は、生成したワックス分の水素化分解、生成したオレフィンの二量化、三量化等により、灯油留分の増産に従来より一層大きく寄与できる方法である。

(12)

フロントページの続き

(72)発明者 中静 茂徳
埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社研究開発センター内
(72)発明者 斎藤 金次郎
埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社研究開発センター内

(72)発明者 鈴木 崇
埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社研究開発センター内
Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
BC02A BC02B BC62A BC62B
BC70A BC70B CC23 DA08
EA01Y EB18Y EC02Y EC03Y
FA02 FB14
4H029 CA00 DA00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.